

먹는 물 수질기준항목 표준시료에 대한 신뢰도 검증(I) - 벤젠, 클로로포름 -

박선구 · 김준환 · 김정화 · 송기봉 · 최은숙 · 김평청 · 류재근
국립환경연구원 수질검사과

Quality Control on Standard Samples of Benzene and Chloroform of Drinking Water Quality Standard

Sun Ku Park, Jun Hwan Kim, Jung Hwa Kim, Ki Bong Song, Eun Suk Cho,
Pyong Chung Kim and Jae Keun Ryu

National Institute of Environmental Research 280-17
Bulkwang-dong, Eunpyung-gu, Seoul, 122-040, Korea

VP, VP-anti, Mix ST, G(50:50), G(30:70) standard samples of benzene and chloroform respectively were analyzed weekly for a month. The error ratio of VP standard sample stored in 4°C and capped with PTFE material was less than $\pm 10\%$. The VP standard sample had more reliability than any other samples. These reliabilities were analyzed and determined by Gas Chromatograph. Therefore, the VP standard sample was the best standard sample to product the reliable results for external quality control.

Key word : PTFE, reliability, quality control

1. 서 론

환경오염물질에 대한 정확하고 신뢰성있는 측정 분석은 환경오염현상을 올바르게 이해하고 파악하는 데 있어서 가장 기본적으로 수행되는 행위이며, 환경정책을 수행하는 데 있어서 필수적인 자료로서 결정적인 역할을 한다.¹

산업문명이 발달해짐에 따라 상수원수인 하천수에 유입되는 유해물질도 다양하여 먹는 물의 수질 오염현상도 매우 복잡해지고 있으므로 먹는 물 중에 유해물질이 미량으로 존재하더라도 인체에 직접적으로 크게 해로울 수가 있다. 따라서 안전한 물을 확보하기 위해서는 오염될 가능성이 높은 유해물질을 측정할 수 있는 다양하고 용이한 측정분석 기술 및 신뢰도 있는 자료산출이 절실히 요구되고 있다.

벤젠(Benzene) 및 클로로포름(Chloroform)은 Gas Chromatograph(GC) 및 Gas Chromatograph/Mass Spectrometer(GC/MS)에 의해 수중의 극미량의 농도

까지 검출될 수 있는 휘발성이 강한 발암성 물질로서 컬럼의 종류, 기기 조건, 세심한 주의성 등에 따라 그 측정값이 다르므로^{2,3} 신뢰도 있는 측정분석 결과를 산출하기 위해서는 철저한 정도관리가 요구된다.

환경부에서는 환경오염물질 측정분석에 다양한 측정분석기술이 적용됨에 따라서 통일되고 일관성 있는 측정분석방법을 시험항목별로 환경오염공정 시험방법에 고시화하여 사용토록하고 있으며, 또한 먹는 물 수질기준항목인 벤젠 및 클로로포름은 먹는 물 수질공정시험방법에 의해 시험하도록 규정하고 있다.⁴

환경오염공정시험방법은 사회적·법적 구속력을 내포하고 있기 때문에 각 항목별로 개선 및 보완, 그리고 새로운 오염물질에 대한 항목을 채택하기 위해서는 그 방법 및 세부절차 등이 적합한지 확인하여야 하며, 실험적 검증을 통해 과학적 근거가 뒷받침 되어야 하는^{5,6} 공정시험방법의 제시가 절대적으로 요구된다.

최근에는 측정분석기관들 혹은 분석자들 사이에 분석결과가 상이하게 제시되어 분석기관들의 측정 분석능력에 문제점이 제기되어왔다. 이같은 이유로 측정분석 데이터에 대한 신뢰성이 실추되고 사회적인 문제로 부각되어 환경오염현황의 정확한 비교·평가를 하는데 많은 문제점이 제기되었고, 환경정책 의사 결정에 있어서 장애요소로 작용하게 되어 많은 혼란을 야기시키게 되었다.¹

측정분석 결과의 신뢰성을 일정수준의 신뢰도를 확립하고, 향상시키기 위해서는 측정분석에 필요한 초차, 기구 및 표준물질의 완전한 준비, 측정분석방법 검토, 분석장비의 최적화 등 측정분석 전에 치밀한 계획을 수립하는 효율적인 정도관리 체계 확립이 요구된다.⁷

본 연구에서는 먹는 물 수질기준항목인 벤젠, 클로로포름의 다섯 가지 종류의 표준시료에 대한 측정분석 데이터의 신뢰도를 확립하고 검증하여 효율적인 외부 정도관리 방안을 확립하기 위해서 수행하게 되었다.

2. 실험

2.1. 시약 및 기구

실험에 사용된 모든 시약은 특급시약을 사용하였고, 특히 벤젠, 클로로포름의 표준시약은 Supelco사의 제품을 이용하였다. 증류수는 1차적으로 증류된 것을 다시 탈이온화시킨 17.8 M Ω -cm 이상의 3차 초순수 증류수를 사용하였다. 모든 초차 및 기구는 3차 증류수로 씻어준 후 건조하여 사용하였다. 이들 물질을 분석하기 위한 장비는 HP(Hewlett Packard)사의 GC를 사용하였으며, 구체적인 분석 조건은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 실험방법

벤젠과 클로로포름의 표준시료는 순수한 메탄올 속에 표준원액을 만든 다음 100배 희석하여 각각 0.02, 0.04 mg/L 농도가 되도록 조제하였으며, 이들 각각은 PTFE(Poly Tetra Fluoro Ethylene) 재질의

Table 1. Analytical condition of benzene and chloroform with gas chromatograph.

Analytical Condition	Compound	
	Benzene	Chloroform
GC	HP 5890	HP 5890
Injection Temp.	200°C	180°C
Detection Temp.	230°C	200°C
Column	VOCOLTM 60m×0.53mmID×3.0 μ m	VOCOLTM 60m×0.53mmID×3.0 μ m
Oven Temp.	40°C(5min)→5°C/min→100°C	40°C→5°C/min→90°C
Carrier gas	N ₂ 10ml/min	N ₂ 10ml/min
Injection mode	splitless	splitless
detector	FID	ECD
Purge & Trap	10ml, Tekmar	10ml, Tekmar

뚜껑 표면이 표준시료 용액과 접촉하도록 넣어 밀봉한 것과, 실리콘 재질의 뚜껑 표면이 표준시료 용액과 접촉하도록 넣어 밀봉한 것의 2종류의 바이얼, 그리고 두 표준시료를 혼합한 혼합표준액을 PTFE 재질의 뚜껑 표면이 표준시료 용액과 접촉하도록 넣어 밀봉한 1종의 바이얼 등의 3종류의 다른 바이얼로 표준시료를 준비하였다. 또 다른 표준시료는 벤젠과 클로로포름을 메탄올과 물의 비율이 각각 50:50, 70:30로 혼합한 용액으로 조제하였으며, 이들 각각을 유리앰플에 넣어 밀봉한 2종류의 표준시료를 만들었다. 5종류의 표준시료에 대한 구체적인 분류는 Table 2에 나타내었다.

Table 2. Classification of 5 standard samples for quality control.

분 류	내 용
1(코드번호 : VP)	PTFE 재질의 뚜껑 표면이 메탄올로 조제한 표준시료 용액과 접촉하도록 넣어 밀봉한 바이얼
2(코드번호 : VP-anti)	silicon 재질의 뚜껑 표면이 메탄올로 조제한 표준시료 용액과 접촉하도록 넣어 밀봉한 바이얼
3(코드번호 : G(50:50))	물과 메탄올 비율이 50:50로 혼합한 용액으로 표준시료를 조제하여 밀봉한 유리앰플
4(코드번호 : G(30:70))	물과 메탄올 비율이 30:70로 혼합한 용액으로 표준시료를 조제하여 밀봉한 유리앰플
5(코드번호 : Mix ST)	메탄올 속에 벤젠과 클로로포름을 혼합하여 일정농도로 조제하여 밀봉한 바이얼

이들 각각의 5종류 표준시료는 바이얼 및 유리 앰플 자체와 100배 희석한 것의 2종류로 나눌 수 있는데 하나는 4°C로 냉장보관하였고, 다른 하나는 실온(약 25°C) 상태로 보관한 것을 1주일 간격으로 5주 동안 각각 3회씩 분석하여 평균치로 신뢰도를 평가하였다.

시험방법으로는 표준원액 10 mL를 각각 취하여 1 L 용량플라스크에 넣은 후 물을 넣어 100배 희석한 표준시료를 실린지로 5 mL 취하여 purge & trap에 주입하여 GC로 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

순수한 메탄올, 그리고 메탄올과 물을 혼합한 용매의 2종류를 이용하여 조제한 벤젠, 클로로포름 표준시료를 각기 다른 바이얼 및 유리앰플에 넣어 준비하였다. 준비된 5종류의 바이얼 및 유리앰플 자체와 100배 희석하여 용량플라스크에 넣은 표준시료를 각각 4°C와 실온으로 달리 보관하여 주기적으로 반복 측정하여 이들이 분석 데이터의 신뢰도에 영향을 미치는 정도를 완전하게 파악함으로써 적합하고 타당한 표준시료 준비로 효율적이고 신뢰성있는 정도관리⁸⁾ 수행을 확립하고자 하였다. 이들 각각에 대한 분석데이터의 신뢰도 검증은 다음과 같다.

3.1. 벤젠 표준시료에 대한 분석 데이터의 비교 · 분석

4°C 냉장보관한 5종류의 바이얼 표준시료를 5주 동안 1주일 간격으로 시험한 결과를 살펴보면 시료를 조제한 바로 그날 측정된 경우 2종류인 VP와 Mix ST의 오차율은 ±10%, VP-anti는 ±20% 이었으나 G(50:50), G(30:70)은 오차율이 30% 이상을 나타내, 이들 2종류는 정도관리용 표준시료로 부적합한 것으로 판단되었다. 주기적인 시험결과는 VP의 경우 5주 동안 오차율이 ±10% 이내였으나 VP-anti, G(50:50), G(30:70)은 ±30% 이상의 오차율을 나타냈으며, Mix ST의 경우 3주간은 ±10% 이내였지 나머지 2주간은 30% 이상의 오차율을 나타내 VP 이외의 표준시료는 외부정도관리용 표준

시료로서 부적합 하였다(Fig. 1). 이것은 G(50:50), G(30:70)의 경우 물과 메탄올 하에 조제한 벤젠의 농도가 바이얼 밀봉시 일부 휘발된 것이며, 물 속에 완전하게 벤젠이 녹지 않은 물리화학적 성질로 인하여 바이얼 속의 용액이 완전히 채워지지 않은 일부 빈공간에 벤젠이 머물어 개봉할 때 농도가 휘발된 것으로 생각된다. VP-anti의 경우 신뢰도가 좋지 않은 것은 실리콘 재질의 뚜껑 표면이 표준시료 용액과 접촉되어 밀봉시 완전하게 되지 않을 가능성과, 또한 실리콘 재질이 메탄올로 용출되어 기기분석시 다른 성분에 의하여 벤젠의 정확한 정량 분석에 커다란 영향을 미치는 것이 그 원인으로 사료된다. 따라서 정도관리용 표준시료로는 VP가 가장 적합하며, 신뢰도 있는 측정분석결과 산출을 위한 정도관리 평가용으로 가장 적합한 것으로 판단 되었다.

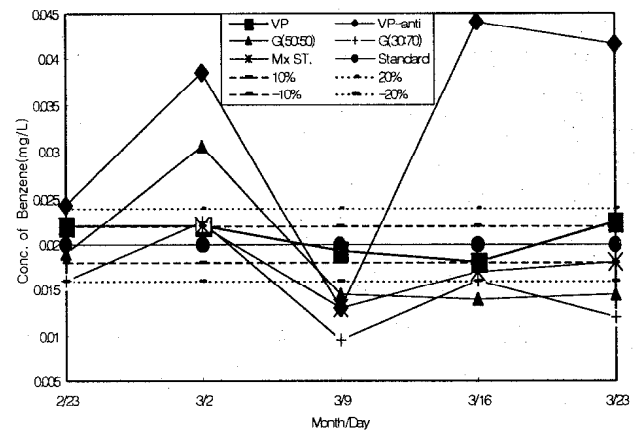


Fig. 1. Comparison of results for each vial standard samples(benzene) stored at 4°C.

25°C로 보관된 5종류의 바이얼 표준시료를 살펴 보면 시료를 조제한 바로 그날 측정된 경우는 4°C 냉장보관 상태와 신뢰도가 비슷하였으나 주기적으로 반복시험한 결과는 5종류 모두 시간이 경과함에 따라 신뢰도가 낮은 값을 나타내었으며, 특히 VP의 경우 4°C 냉장보관 상태와 달리 재현성이 다소 낮게 나타났다(Fig. 2). 이것은 휘발성 물질의 경우 휘발성이 강하여 25°C 보관시에는 온도상승으로 인하여 일부 휘발되어 분석결과의 신뢰도에 크게 영향을 미치기 때문에 정도관리 표준시료용으로 부적합하다.

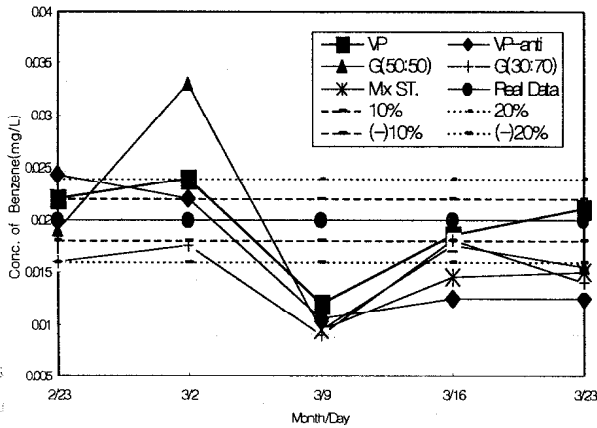


Fig. 2. Comparison of results for each standard samples(benzene) stored in vial at room temperature.

100배 희석한 5종류의 용량플라스크 속의 표준 시료를 4°C 냉장보관 하에 시간이 경과함에 따라 주기적으로 분석한 결과 조제한 바로 그날 100배 희석한 2종류인 VP와 Mix ST의 오차율은 ±10%, VP-anti는 ±20%이었으나 G(50:50), G(30:70)은 오차율이 30% 이상을 나타내었다. 시간이 경과됨에 따라 VP 희석시료를 제외한 4종류에 대한 분석결과 신뢰도가 좋지 않았으며, VP의 경우 3주간의 분석결과는 4°C 냉장보관한 5종류의 바이얼 표준 시료와 신뢰도가 비슷하였으나 4, 5주째의 결과는 좋지 않는 것으로 나타났다(Fig. 3).

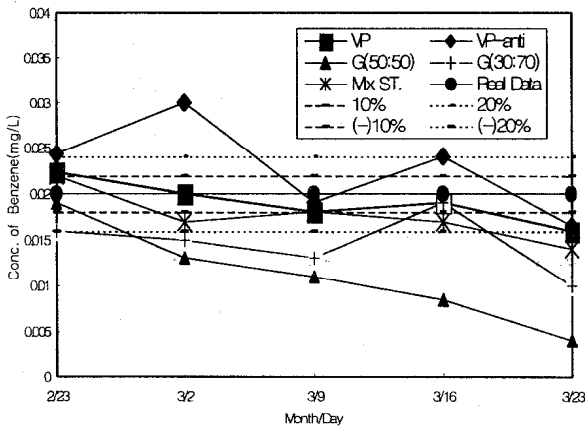


Fig. 3. Comparison of results for each diluted standard samples(benzene) stored at 4°C.

100배 희석한 5종류의 용량플라스크 속의 표준시

료를 25°C 보관하에 주기적으로 분석한 결과 시료를 조제한 바로 그날 희석된 경우 4°C 냉장보관 상태와 같았으나 시간이 경과함에 따라 농도가 점점 낮아졌으며 3주 후부터는 거의 검출되지 않았다(Fig. 4).

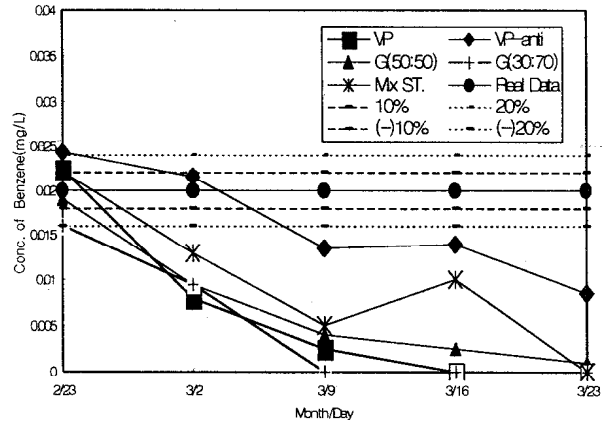


Fig. 4. Comparison of results for each diluted standard samples(benzene) stored in room temperature.

이상의 결과를 고찰해 볼 때 휘발성 유기물질인 벤젠의 외부정도관리용 표준시료로는 순수한 메탄올하에 PTFE 재질이 용액의 표면과 접촉된 바이얼이 가장 적합한 것으로 판단되었으며 또한 즉시 시험하지 못할 경우 반드시 4°C 냉장보관 해야한다는 것을 알 수 있었다.

3.2. 클로로포름 표준시료에 대한 분석 데이타의 비교 · 분석

4°C 냉장보관한 5종류의 바이얼 표준시료를 5주 동안 1주일 간격으로 시험한 결과 시료를 조제한 바로 그날 측정하였을때 VP 시료만 ±10% 이내의 오차율을 나타냈지 VP-anti와 Mix ST ±20%, 그리고 G(50:50), G(30:70)은 오차율이 30% 이상을 나타내었다. 5주 동안 시간이 경과됨에 따라 분석한 결과를 살펴볼 때 G(50:50), G(30:70)은 벤젠의 경우처럼 재현성이 있는 데이타를 산출하지 못했다. VP의 경우 5주째 분석한 결과가 ±20% 오차율을 나타낸 것을 제외하고(±20%) 4주간의 분석결과는 ±10% 이내의 오차율을 나타내 재현성이 아주 우수한 것으로 나타났다. 그외의 VP-anti, Mix

ST의 경우 2주간만 $\pm 10\%$ 이내의 오차율을 나타내었지, 대체적으로 표준편차 등 정확도가 VP보다 훨씬 좋지 않은 것으로 나타났다(Fig. 5).

25°C(실온)로 보관된 5종류의 바이얼 표준시료를 조제한 바로 그날 분석한 결과를 살펴보면 G(50:50), G(30:70)은 오차율이 30% 이상을 나타낸 반면 VP, VP-anti, Mix ST는 다소 양호한 결과를 나타내었다. 이 중에서 특히 VP는 0.043 ppm(참값 : 0.040 ppm)으로 신뢰도가 우수한 값을 알 수 있었다. 시간이 경과됨에 따라 주기적으로 반복된 분석 결과는 벤젠의 경우와 유사하게 나타났다(Fig. 6).

100배 희석한 5종류의 용량플라스크의 표준시료

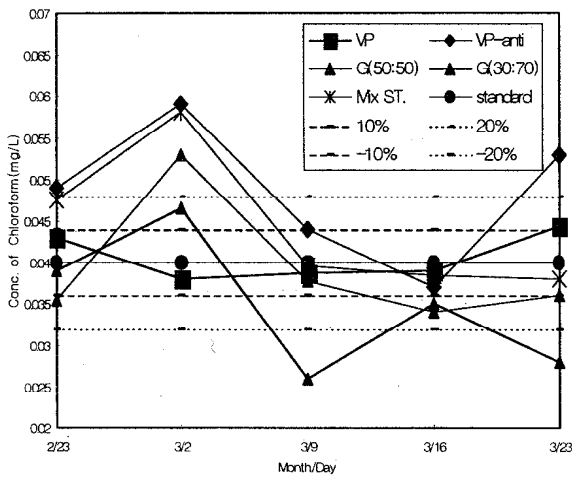


Fig. 5. Comparison of results for each vial standard samples(chloroform) stored at 4°C.

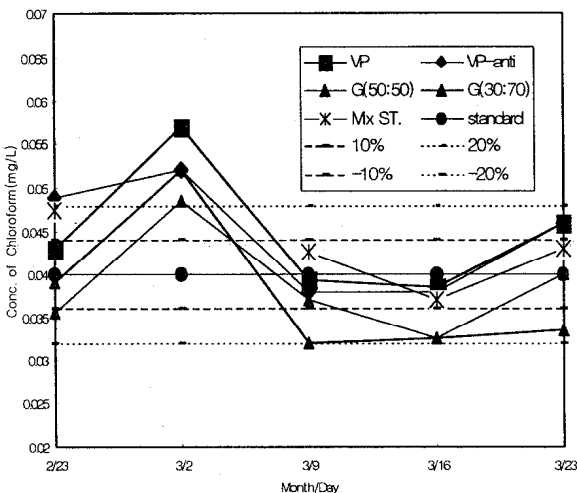


Fig. 6. Comparison of results for each vial standard samples(chloroform) stored in room temperature.

를 4°C 냉장보관, 25°C(실온)로 보관하여 시간이 경과함에 따라 주기적으로 분석한 결과 시료를 조제한 바로 그날 희석된 경우 G(50:50), G(30:70)만 제외하고 3종류는 대체적으로 양호하게 나타났으며 시간이 경과됨에 따라 그 양상은 벤젠의 경우처럼 신뢰도가 좋지 않게 나타났다(Fig. 7, 8).

이상의 결과를 고찰해 볼 때 벤젠, 클로로포름의 외부정도관리용 표준시료로는 PTFE 재질의 뚜껑 표면이 메탄올로 조제한 표준시료 용액과 접촉하도록 넣어 밀봉한 바이얼(코드번호 : VP)의 분석결과에 대한 오차율이 $\pm 10\%$ 이내로 신뢰도가 우수함을 나타내는 근거로 보아 가장 적당한 것으로 판

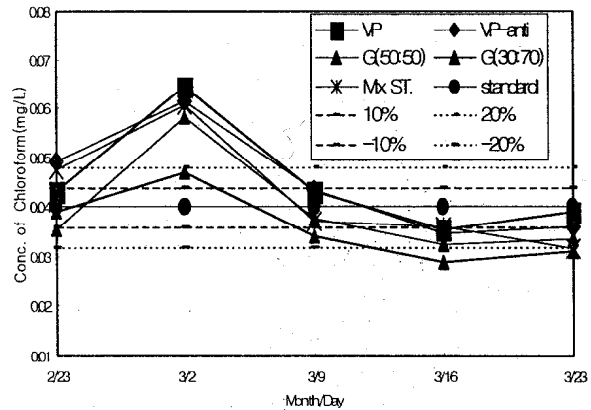


Fig. 7. Comparison of results for each diluted standard samples(chloroform) stored at 4°C.

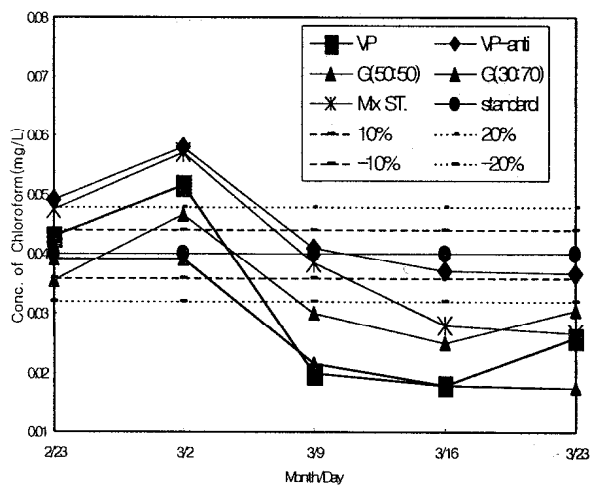


Fig. 8. Comparison of results for each diluted standard samples(chloroform) stored in room temperature.

단되었다. 이것은 미국 EPA의 경우 벤젠과 클로로포름에 대한 측정분석 결과의 신뢰도는 오차율이 $\pm 40\% \leq 0.01 \text{ mg/L}^9$ 일 경우 적합한 것으로 평가하고 있어 본 연구에서 실시한 동 화합물의 분석결과는 신뢰도가 매우 우수하다는 것이 검증되었다. 휘발성 유기화합물에 대한 신뢰도가 우수한 분석결과 산출이 어렵다는 것을 알 수 있었으며, 즉시 시험하지 못할 경우 4°C 냉장보관한 상태에서 시험해야 함을 알 수 있었다.

3. 결 론

1. 벤젠 5종류의 표준시료를 5주 동안 1주 간격으로 분석한 결과 시료를 조제한 바로 그날 분석하였을 때 G(50:50), G(30:70)를 제외한 VP, Mix ST 및 VP-anti의 오차율은 $\pm 10\%$ 이내를 나타냈다. 시간이 경과함에 따라 VP 표준시료의 분석결과는 다른 시료보다 우수한 신뢰도를 나타내어 외부 정도관리 시료로 가장 적합하고 타당함을 보여주었다.

2. 클로로포름의 5종류 표준시료에 대해 주기적으로 5주 동안 반복적인 시험분석 결과 벤젠에서와 같이 4°C에서 냉장보관된 VP가 가장 우수한 재현성 있는 분석 데이터를 산출하여 신뢰도 있는 표준시료임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

1. 박선구, 최덕일, 장성기, 이문순, 1997, "환경오염물질 측정분석 정도관리 종합지침", p. 3, 국립환경연구원.
2. B. B. Howard, 1989, Analysis of Water Pollutants in the Santa Clara Valley, reprinted from American Environmental Laboratory November.
3. L. Doherty, The Analysis of Volatile Organic Compounds in Drinking Water, EPA Method 524. 2.
4. 1997, 먹는 물 수질공정시험방법, 환경부 고시 제 1997-118호, pp 73-75, 84.
5. ACS Subcommittee on Environmental Analytical Chemistry, *Anal. Chem.*, 1980, 52, 2242.
6. J. K. Taylor, *Anal. Chem.*, 1983, 55, 600A.
7. 박선구, 신찬기, 박철진, 허인애, 정동일, 1996, "수질측정정도향상을 위한 안내서", pp 1-17, 국립환경연구원.
8. J. K. Taylor, 1987, "Quality Assurance of Chemical Measurement", pp 111-122, Lewis Publishers, Inc.
9. 1997, 환경오염물질 측정분석 정도향상 방안, pp 88, 국립환경연구원.